



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 878 520 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09D 5/18**, A62B 17/00,  
C23C 26/00, C04B 41/87,  
C04B 41/83

(21) Anmeldenummer: 98108559.0

(22) Anmeldetag: 11.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 12.05.1997 DE 19719876

(71) Anmelder:  
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER  
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.  
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• Kuglstatter, Werner  
76327 Pfinztal (DE)  
• Wasmann, Friedrich, Wilhelm  
76327 Pfinztal (DE)  
• Menke, Klaus  
76646 Bruchsal (DE)  
• Hüls, Adrian  
76131 Karlsruhe (DE)

(74) Vertreter:  
Dipl.-Ing. Heiner Lichti  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Jost Lempert  
Dipl.-Ing. Hartmut Lasch  
Postfach 41 07 60  
76207 Karlsruhe (DE)

(54) **Zusammensetzung für hochtemperaturfeste, pyrolitisch keramisierende Beschichtungen**

(57) Zusammensetzung für hochtemperaturfeste, pyrolitisch keramisierende Beschichtungen mit einer Elastomer-Matrix aus der Gruppe Dimethylsiloxan, Polyurethan und darin mit 35 bis 60 Mass.% eingebetteten anorganischen Füllstoffen aus wenigstens 1 bis 8 Mass.% Siliciumkarbid mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 15 µm, 20 bis 50 Mass.%, amorphem Siliciumdioxid mit einer mittleren Korngröße von 2 bis 50 µm und wenigstens 0,5 bis 5,0 Mass.% eines hochdispersen, hydrophilen Metalloids aus der Gruppe Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 2,0 µm sowie wenigstens 0,5 bis 6 Mass.% Fasern aus der Gruppe Kohle-, Keramik-, Silikatifasern mit einer durchschnittlichen Länge von 0,5 bis 10mm.

**EP 0 878 520 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für hochtemperaturfeste keramisierende Beschichtungen mit einer Elastomer-Matrix aus der Gruppe der Dimethylsiloxane oder Polyurethane und darin eingebetteten anorganischen Füllstoffen.

Polyurethan- und Silikonelastomere sind, wie alle organischen, gummielastischen Stoffe, leicht brennbare und pyrolytisch sehr schnell zerfallende Polymere. Aus der Luft- und Raumfahrttechnik sind jedoch Diphenyl- und Phenylmethylsiloxan Copolymere bekannt, die mit Siliciumcarbid, Siliciumdioxid, Silikaten und/oder Kohlefasern hohe Pyrolyse- und Wärmestandfestigkeit, sowie Wärmeschutz durch ablative Pyrolyse ermöglichen (US 4.581.391, US 3.268.359, US 3.623.904). Der Nachteil dieser Materialien ist die aufwendige und damit teure Herstellung der phenylsubstituierten Siloxane, sowie die nur in engen Grenzen einstellbaren mechanischen Eigenschaften dieser Materialien.

Polyurethanelastomere haben den Vorteil, daß sie über Vernetzungsadditive und Isocyanathärter von weich- bis hart oder zähelastisch einstellbar sind. Sie sind jedoch in der Regel leicht brennbar und zersetzen sich in der Pyrolyse im Hochtemperaturbereich sehr schnell. Als Isolationsmaterialien von Raketenfeststoffstoffen sind Polyurethanschichten bekannt, die mit thermisch endotherm sich zersetzenden Füllstoffen wie Dolomit, Magnesit, Calcit oder Oxamid gefüllt sind (DE 35 28 505, 36 43825). Sie zerfallen jedoch bei der Beflammung oder Beaufschlagung mit hohen Temperaturen sehr schnell.

Weitere Elastomere mit hoher Flamm- und Wärmestandfestigkeit sind bisher nur in Form der sehr aufwendig herzustellenden anorganischen Phosphor/Stickstoff- oder den als Polysilazane bekannten Stoffsiliciumpolymere bekannt.

Für Feuer- und Flammschutz im Hochtemperaturbereich besteht jedoch Bedarf an leicht herzustellenden und damit preisgünstig verfügbaren Elastomermaterialien. Die Anwendungen solcher Materialien liegen vor allem im Personenschutz, z.B. als flexible Flamm- und Wärmeschutzschichten für Textilien, oder im Bauten- und Geräteschutz, z.B. für Dichtungsmaterialien mit hoher Feuer- und Wärmeschutzfestigkeit im Hochtemperaturbereich, oder bei Schutzüberzügen für Metall- und Keramikteile, die heißen Gasströmungen ausgesetzt sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyurethan- und Silikonelastomere, die kommerziell in großen Mengen und preiswert zur Verfügung stehen, aber in der Regel eine geringe Hochtemperaturfestigkeit besitzen oder leicht brennbar sind, so mit geeigneten Füllstoffen auszustatten, daß sie je nach Einstellung weich-, hart- oder zähelastische Materialkonsistenz besitzen, bei der Beflammung jedoch eine poröse, keramische Schicht mit hoher Festigkeit und hohem Wärmeisolationsvermögen ausbilden.

Erfindungsgemäß werden diese Eigenschaften

erreicht, wenn in die prepolymeren Dimethylsiloxan- bzw. Polyurethankomponenten eine Füllstoffkombination von Siliciumcarbid und Siliciumdioxid in Kombination mit Kohlenstoff-, Keramik- oder Silikatfasern in definierten Verhältnissen eingearbeitet wird. Die Einarbeitung dieser Füllstoffe geschieht durch einen mehrstündigen Knetprozeß, der in Vertikal- oder Horizontalknettern vorgenommen werden kann.

Die Gewichtsanteile und die Partikelgröße der Füllstoffkomponenten werden dabei so gewählt, daß am Ende der Compoundierung ein im Gießprozeß verarbeitbarer Slurry entsteht, der nach Zumischen des Härters in entsprechende Formen gegossen, gespritzt oder zu Schutzüberzügen verarbeitet und ausgehärtet werden kann.

Das eingesetzte Verhältnis der Füllstoffkomponenten untereinander wird außerdem so gewählt, daß sie bei der Beflammung oder Einwirkung heißer Gase sich zu keramikähnlichen Schichten verbinden. Diese Schichten schmelzen nicht, auch wenn sie mit Temperaturen von 2000K und höher belastet werden. Nach Pyrolyse des polymeren Grundmaterials bilden sie eine feste poröse keramikartige Isolationsschicht aus, die den Wärmedurchgang hemmt und die Pyrolyse des darunter liegenden Isolationsmaterials verzögert. Auf diese Weise werden schon mit geringen Schichtdicken hohe Widerstandswerte gegen den Wärmefluß sowie hohe Feuer- und Flamm- und Wärmeschutzfestigkeiten erreicht.

Um diese Wirkung zu erreichen, werden etwa 35 bis max. 60 Mass.%, vorzugsweise 40 - 50 Mass.% anorganische Füllstoffe aus wenigstens Siliciumcarbid und Siliciumdioxid in Partikelform und anorganischen Fasern in das prepolymeren Basismaterial des Polyurethan- oder Silikonharzes eingearbeitet. Das Siliciumcarbid, das in feiner mittlerer Korngröße von 1 - 15 µm, vorzugsweise 1 - 5 µm, vorliegt, wird dabei mit einem Anteil von 1 - 8 Mass.%, vorzugsweise 3 - 5 Mass.% eingesetzt. Der zweite Füllstoff, das Siliciumdioxid, kommt als amorphes Quarzpulver mit einer mittleren Korngröße von 2 - 50 µm, vorzugsweise 5 - 15 µm, zum Einsatz. Der Konzentrationsbereich im gefüllten Kunststoff beträgt 20 - 50 Mass.%, vorzugsweise 30 - 45 Mass.%. Als weitere wichtige Komponente werden 0,5 bis 5,0 Mass.% eines hochdispersen, hydrophilen Metalloxyds aus der Gruppe Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 2,0 µm, vorzugsweise bis 0,05µm, zugesetzt. Die vorgenannten Füllstoffe sind vornehmlich für die Bildung der keramisierenden Schicht maßgeblich.

Die vierte wichtige Komponente, die vor allem zur hohen Festigkeit und Stabilität der sich bildenden Keramikschicht beiträgt, sind Kohlenstoff-, Keramik- oder Silikatfasern. Kohlenstofffasern nehmen wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes, ihrer hohen mechanischen Festigkeit und ihrer hohen Pyrolysebeständigkeit bis zu sehr hohen Temperaturen eine Sonderstellung ein. Sie werden mit einer durchschnittlichen Länge von 0,5 - 10mm, vorzugsweise 1-5mm, eingesetzt. Ihr Anteil

im fertigen Compound beträgt 0,5-6 Mass.%, vorzugsweise 2-4 Mass.%.

Keramik- oder Silikatifasern müssen aufgrund der höheren Dichte auch in höheren Gewichtsanteilen zugegeben werden. So werden beispielsweise Aluminosilikatifasern mit 2-10 Mass.%, vorzugsweise 5-8 Mass.% oder Zirkondioxidfasern mit 5-20 Mass.%, vorzugsweise 7-15 Mass.%, zugesetzt. Die durchschnittliche Länge der Keramikfasern beträgt wie bei den Kohlenstofffasern 0,5-10mm, vorzugsweise 1-5mm.

Für die Verfestigung der keramischen Schicht, die Regulierung des Aufquellungsgrades und einen hohen Wärmedurchgang sind die hochdispersen hydrophilen Metalloxide, wie Siliciumdioxid, Titandioxid oder Zirkondioxid maßgeblich. Wenigstens eines dieser Oxide, z.B.  $\text{SiO}_2$  wird im mittleren Korngrößenbereich von 0,01-0,5µm zugesetzt. Die damit ausgestatteten Materialien zeigen ein gutes Aufquellverhalten bei guter Festigkeit der porösen Keramikschicht. Titandioxid, das mit einer mittleren Korngröße von 0,01 - 2µm, vorzugsweise bis 0,05µm zum Einsatz kommt, wird mit einem Anteil von 0,5-3 Mass.%, vorzugsweise 1-2 Mass.% eingesetzt. Sein Zusatz bewirkt eine stärkere Behinderung des Wärmedurchgangs, ohne daß damit eine stärkere Aufquellung bei der Beflammung und Pyrolyse verbunden ist. Zirkondioxid kann mit einem Anteil von 1-5 Mass.% mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 - 2µm zugesetzt werden. Gegenüber herkömmlichen Materialien sind die vorgenannten hochdispersen, amorphen Füllstoffe vor allem für eine bis zu 50% geringere Aufquellung bei gleicher Wärmedämmung und damit für eine Reduzierung der Ablation verantwortlich.

Polyurethanelastomere, die mit diesen Füllstoffkombinationen ausgestattet sind, erfüllen die gestellten Forderungen nach hoher Flammschutz- und Wärme- standfestigkeit, zeigen aber immer noch ein ablatives Verhalten, d.h. eine Ablösung der pyrolysierten keramisierten Schichten. In einer Weiterbildung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einer Polyurethan-Matrix wird nun eine starke Verminderung des Wärmedurchgangs verbunden mit einer verbesserten Festigkeit und Anbindung der keramisierten Schichten durch den Zusatz von niedrig schmelzenden Alkali-, Erdalkali-, Silicium- oder Ammoniumpolyphosphat zu der Standardkombination von Siliciumcarbid, amorphem Siliciumdioxid und anorganischen Fasern erreicht. Vorzugsweise wird dabei Ammoniumpolyphosphat in nativer oder verkapselter Form mit einem Anteil von 1-15 Mass.%, vorzugsweise 4-8 Mass.% eingesetzt. Ein Compound mit polymerisiertem, hydroxyterminiertem Polybutadien als Matrixmaterial zeigt mit dieser Füllstoffkombination höchste Werte beim Wärmedurchgangswiderstand sowie eine sehr hohe Festigkeit der pyrolysierten, keramisierten Schichten.

Aufquellung, Wärmedurchgang und Standfestigkeit der bei der Pyrolyse entstehenden Schichten werden, wie die mechanischen Eigenschaften auch, wesentlich durch das Polymermaterial bestimmt. Dafür werden an

sich bekannte isocyanathärtende Polyurethanprepolymere auf der Basis von hydroxyterminiertem Polybutadienharz, Polyesterdiol- und Polyetherdiol oder aus Dimethylsiloxanen bestehenden Silikonharze eingesetzt. Als prepolymere Silikonharzkomponenten kommen dabei dimethylgruppenhaltige Siloxane mit olefinischen Endgruppen in Frage, die mit Silanhärtern mittleren Molekulargewichts und Eisenoxid sowie Spuren von Platin/Palladiumkatalysatoren bei Temperaturen von 50°C - 175°C ausgehärtet werden. Um eine besonders feste keramische Schicht mit geringerer Aufquellung zu bekommen, hat sich ein mehrstündiges (im Bereich von 10h) Tempern des bereits vorgehärteten gefüllten Silikonharzes bei 175°C erwiesen. Die von diesen Elastomermaterialien bei der Beflammung und Pyrolyse erzeugten Keramikschichten waren stets sehr fest mit dem nicht pyrolysierten Grundmaterial oder dem Substrat aus Metallblech oder Keramik, auf die die Elastomerschicht aufgezogen wurde, verbunden. Die mechanischen Eigenschaften des Silikonharzes werden durch das Tempern nur unwesentlich beeinflusst. Es zeigt sich eine leichte Erhöhung der Zugfestigkeit und des E-Moduls. Bei 20°C liegen die Werte des gefüllten Materials bei 1,0-2,2 N/mm<sup>2</sup> max. Zugfestigkeit, 12%-60% Reißdehnung und einem E-Modul von 4-13 N/mm<sup>2</sup>.

Mit den gefüllten Polyurethanharzen ist je nach Vernetzungsgrad des Bindemittels ein größerer Bereich mechanischer Festigkeitswerte einstellbar. Polybutadien-, Polyester- und Polyetherurethane lassen sich in bekannter Weise mit Triisocyanaten wie Biuret oder Uretion verknüpften Hexamethyldiisocyanat, bevorzugt aber mit Triolen wie 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan oder 1,2,6-Hexantriol und Isophorondiisocyanat (IPDI) aushärten und vernetzen. Die Kombination von Triol und IPDI bewirkt dabei eine sehr günstige, über Beschleuniger wie Eisenacetylacetonat einstellbare Verarbeitungszeit des fertig gemischten Slurries. Die Härtingscharakteristik ist damit sowohl auf mehr Zeit beanspruchende Gieß- oder Schleuderverfahren ebenso wie die eine schnelle Gelierung erfordernde Spritzgieß- oder Reactive-Injection-Molding (RIM) Verfahren einstellbar.

Ebenso lassen sich mit der Konzentration von Triol und Diisocyanat die Vernetzungsdichte und damit die mechanischen Eigenschaften des gefüllten Polyurethancompounds in weiten Bereichen steuern. Für ein faserfreies Polyurethancompound sind damit Zugfestigkeiten von 1-2 N/mm<sup>2</sup>, E-Moduli von 1-5 N/mm<sup>2</sup> und Reißdehnungen von über 100% erreichbar. Für ein faserhaltiges, mit hoher 1,2,4-Butantriol-Konzentration vernetztes Compound werden Zugfestigkeiten über 10 N/mm<sup>2</sup> und E-Moduli über 100 N/mm<sup>2</sup> bei Reißdehnungen von 8%-20% einstellbar. Ein derart hoch vernetztes gefülltes Polybutadien- oder Polyesterurethan zeigt auch gute Festigkeiten der pyrolysierten Keramikschicht, verbunden mit guter Sperrwirkung gegen Wärmedurchgang.

Die Polyurethancompounds lassen sich in Tauch- oder speziellen Beschichtungsverfahren auf Textilien aufbringen, die z.B. zu Feuerschutzhandschuhen oder Überzügen für den Personen- und Körperschutz verarbeitet werden können. Weiterhin lassen sich die gefüllten Polyurethanelastomere in Folge ihres guten Adhäsionsverhaltens im Verarbeitungs- und im ausgehärteten Zustand mit Vorteil als Beschichtungsmassen, als Folien, Abdeckbahnen oder Lamine für den Bauten- und Geräteschutz einsetzen. Eine bevorzugte Anwendung sind Schutzüberzüge für Metall- und Keramikteile, die minutenlang heißen Gasströmungen ausgesetzt sind.

#### Beispiele

1. Für die Herstellung eines Polyurethan-gebundenen Flammenschutzmaterials wird zunächst der gefüllte Slurry aus Prepolymer, Vernetzungsmitteln, Alterungsschutzmitteln und Füllstoffen in einem thermostatisch beheiz- und evakuierbaren Horizontal- oder Vertikalknetzer durch einen mehrstündigen Knetprozeß hergestellt. Nach Zumischen und kurzem Einkneten des Isocyanathärters wird der fertig gemischte Slurry in entsprechende Formen gegossen, geschleudert, eingespritzt oder im Tauchverfahren aufgetragen. Entsprechend der Reaktivität des Härters erfolgt die Aushärtung über einige Stunden bei 60-70°C.

In einem Standardansatz werden 477,6 g hydroxyterminiertes Polybutadien mit der Molmasse 2800 g/Mol und dem Equivalentgewicht von 1320 g/Eq zusammen mit 5,5 g 1,2,4-Butantriol, 1,9 g Antioxidans und 50mg Eisenacetylacetonat als Beschleuniger in einem 21 Vertikalknetzer bei 60°C vorgelegt. Anschließend werden 43,8 g Siliciumcarbid mit einer mittleren Partikelgröße von 3 µm, 18,3 g Titandioxid mit einer Korngröße von 0,03 µm und 326,6 g amorphes Siliciumdioxid mit einer mittleren Korngröße von 8-10 µm nacheinander bei 60°C und unter Vakuum (Druck etwa 1mbar) über 2 h eingeknetet. In weiteren 2 h werden anschließend 68,9 g Alumosilikatfasern von 2-3mm Länge eingearbeitet. Die Mischung wird nach etwa 2h geknetet, dann nach Zumischen und 10-minütigem Einarbeiten von 57,4g Isophorondiisocyanat als fertig gemischter Slurry zum Aushärten in eine mit Fluorpolymer beschichtete Form gegossen oder anderweitig verarbeitet.

Der Slurry besitzt bei 50°C eine Topfzeit von über 2h und eine Fließviskosität von etwa 32 Pas. Das fertige Elastomer zeigt nach der Aushärtung über 16h bei 65°C eine maximale Zugfestigkeit von 2,5 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 68% und einen E-Modul von 12 N/mm<sup>2</sup> bei 20°C. Dichte: 1,28 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Wird eine auf Stahlblech gegossene und ausgehärtete 5 mm starke Isolationsschicht mit einer

2000 K heißen Flamme beaufschlagt, sind nach einer Minute noch 1,6mm unpyrolisiertes Material und eine um 41% aufgequollene poröse Keramikschicht vorhanden. Die Rückseitentemperatur nach 60s Beflammung beträgt 126°C.

Wird der Slurry nach beendetem Mischvorgang in antihafbeschichtete Formen gegossen, können flexible Feuerschutzplatten oder Formteile hergestellt werden. Durch Beschichtung auf textile Gewebe sind Flammenschutzbahnen als Meterware herstellbar. Die Verarbeitung im Spritz- oder Schleuderverfahren ermöglicht das Aufbringen einer Innenschutzisolation für eine Brennkammer, für Heißgase führende Rohre od. dgl.

Wird der Slurry durch mehrmaliges Tauchen auf textile Gebilde wie Handschuhe, Westen od. dgl. aufgetragen, lassen sich flexible Kleidungsstücke herstellen, die auch bei hohen Temperaturbelastungen für begrenzte Zeit Körperschutz bieten.

2. In gleicher Weise wird ein Feuerschutzmaterial aus den Harzkomponenten: 471,7 g HTPB, 5,4 g 1,2,4-Butantriol, 1,9 g Antioxidans und 60 mg Eisenacetylacetonat und 56,7 g Isophorondiisocyanat und den Füllstoffen 43,2 g Siliciumcarbid, 384,8 g amorphes Siliciumdioxid, 37,9 g hochdisperses Zirkondioxid mit einer mittleren Korngröße von 0,08 µm, 63,6 g gekapseltes Ammoniumpolyphosphat und 34,8 g Kohlefasern mit 3-4 mm Länge hergestellt. Der am Ende des Mischprozesses erhaltene Slurry besitzt eine Verarbeitungviskosität von 184 Pas und eine Topfzeit von 1,5h bei 50°C.

Das fertige Material zeigt eine maximale Zugfestigkeit von 6,7 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 18% und einen E-Modul von 44 Nmm<sup>2</sup>, Dichte: 1,30 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Bei der Beflammung einer 5 mm starken Isolationsschicht mit einer 2000 K heißen Flamme über 60 s steigt die Temperatur an der Rückseite auf 115°C. Zurück bleiben 1,6mm unpyrolisiertes Material und eine um 46% aufgequollene poröse Keramikschicht. Werden 5mm Isolationsschicht nach Beispiel 2 bei 1400 K beflammt, dauert es 6 Minuten, bis auf der Rückseite 300°C erreicht werden.

3. Analog zum Beispiel 1 wird ein gießbarer Slurry aus 390,6 g Polyadipinsäurepolyglykolester mit einem Molekulargewicht von Mn = 2200 g/Mol und einem Equivalentgewicht von 941 g/Eq, 15g 1,2,4-Butantriol, 94,4g Isophorondiisocyanat und 10mg Eisenacetylacetonat sowie den Füllstoffen 41,5 g Siliciumcarbid, 421,5g amorphes Siliciumdioxid, 10,2g hochdisperses Siliciumdioxid der mittleren Korngröße 0,02 µm und 33,4 g Kohlenstofffasern hergestellt und anschließend im Gießverfahren auf Metallplatten beschichtet. Das so hergestellte gefüllte Elastomer zeigt gute Haftung auf dem

Metallblech und hart bis zähelastische mechanische Eigenschaften mit

9,8 N/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit  
10,2 % Reißdehnung  
105 N/mm<sup>2</sup> E-Modul  
Dichte: 1,4g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

5

Die Rückseitentemperatur einer 5 mm starken Isolation nach einminütiger Beflammung bei 2000 K beträgt 193°C, die Aufquellung 23%, die Stärke des unpyrolysierten Materials etwa 1mm.

10

4. Analog zum Beispiel 1 werden zwei weitere Flammenschutzmaterialien aus den Harzkomponenten 441,4g/477,6 g HTPB, 5,1g/5,5g 1,2,4-Butantriol, 53 g/57,4 IPDI, jeweils 59mg Eisenacetylacetonat und 1,8g/1,9g Antioxidans und den Füllstoffen 40,5 g/43,8 g Siliciumcarbid, 301,8 g/326,6 g amorphem Siliciumdioxid, 16,9 g/18,3 g hochdisperses Titandioxid mit

15

a) 139,5 g Zircondioxidfasern sowie

25

b) 68,9 Alumosilikaboratfasern mit jeweils 2-3 mm Länge

hergestellt.

Nach Aushärtung zeigen die Compounds zähelastische mechanische Eigenschaften mit

30

2,5 bzw. 3,7 N/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit  
79 bzw. 27 % Reißdehnung  
7,2 bzw. 28,6 N/mm<sup>2</sup> E-Modul  
Dichte: 1,40 bzw. 1,39 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

35

Die Rückseitentemperaturen einer 5 mm starken Isolationsschicht nach einminütiger Beflammung betragen im Beispiel a) 136°C bei 38% Aufquellung, im Beispiel b) 152°C bei 25% Aufquellung.

40

5. In einem 2l Vertikalknetter werden 515g vinylgruppenhaltige Dimethylsiloxanprepolymere mit Eisen-III-oxid und Platinkatalysator und 20g Dimethylsiloxaninhibitor und zuerst 11,3 g ultrafeinem Siliciumdioxid der mittleren Korngröße 0,02 µm, dann 46,4 Siliciumcarbid, 332,8 g amorphes Siliciumdioxid und 37,3 g Hochmodulkohlefasern über mehrere Stunden so lange geknetet, bis ein fließfähiger Slurry entsteht. Nach Abkühlen der Mischung auf 30°C werden 57,2 g Silanhärter zugegeben und für ca. 20min eingeknetet. Der so entstandene fließfähige Slurry wird, wie im 1. Beispiel beschrieben, verarbeitet. Die Aushärtung erfolgt zunächst 4h bei 50°C, anschließend 2h bei 150°C zu einem etwas weichen und bei der Pyrolyse stärkeren

45

50

55

aufquellenden keramisierten Material. Zehnständiges Tempern bei 175°C bringt eine deutliche Verfestigung der entstehenden keramischen Schichten zusammen mit einer Verringerung der pyrolytischen Aufquellung. Die mechanischen Eigenschaften nach normaler Aushärtung bei

150°C betragen:  
1,7 N/mm<sup>2</sup> Zugfestigkeit  
47% Reißdehnung  
9,8 N/mm<sup>2</sup> E-Modul  
Dichte: 1,41 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Der Temperaturanstieg an der Rückseite einer 5 mm starken Schicht nach einminütiger Beflammung bei 2000 K beträgt 121°C bei 88% keramisierender Aufquellung. Die unpyrolysierte Schicht mißt danach noch 3,2 mm.

6. Analog zum Beispiel 5 werden 455,4 g vinylgruppenhaltige Dimethylsiloxan Komponente zusammen mit 70g Dimethylsiloxaninhibitor, 41 g SiC, 402 g amorphem SiO<sub>2</sub>, 18 g hochdisperses Titandioxid der mittleren Korngröße 0,03 µm, 33g Kohlefasern und 50,6g Silanhärter miteinander zu einem Slurry verknetet, im Gieß-, Spritz-, Schleuder- oder Tauchverfahren verarbeitet und analog zum Beispiel 5 ausgehärtet. Die mechanischen Eigenschaften nach Temperung bei 175°C betragen:

2,0 N/mm<sup>2</sup> maximale Zugfestigkeit  
1,6% Reißdehnung  
7,9 N/mm<sup>2</sup> E-Modul  
Dichte: 1,52g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Der Temperaturanstieg an der Rückseite einer 5mm starken Isolation nach 60s Beflammung bei 2000 K beträgt 150°C, die Aufquellung 86% und die Stärke der nicht pyrolysierten Schicht 2,6mm.

#### Patentansprüche

1. Zusammensetzung für hochtemperaturfeste, pyrolytisch keramisierende Beschichtungen mit einer Elastomer-Matrix aus der Gruppe Dimethylsiloxan, Polyurethan und darin mit 35 bis 60 Mass.%, vorzugsweise 40 bis 50 Mass.%, eingebetteten anorganischen Füllstoffen aus wenigstens 1 bis 8 Mass.%, vorzugsweise 3 bis 5 Mass.%, Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 15 µm, vorzugsweise 1 bis 5 µm, 20 bis 50 Mass.%, vorzugsweise 30 bis 45 Mass.% amorphem Siliciumdioxid mit einer mittleren Korngröße von 2 bis 50 µm, vorzugsweise 5 bis 15 µm, und wenigstens 0,5 bis 5,0 Mass.% eines hochdispersen, hydrophilen Metalloxids aus der Gruppe Siliciumdioxid, Titandi-

- oxid, Zirkondioxid mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 2,0 µm sowie wenigstens 0,5 bis 6 Mass.% Fasern aus der Gruppe Kohle-, Keramik-, Silikatfasern mit einer durchschnittlichen Länge von 0,5 bis 10mm, vorzugsweise 1 bis 5mm.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide eine mittlere Korngröße bis 0,05 µm aufweisen. 10
  3. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganischer Füllstoff zusätzlich 1 bis 15 Mass.%, vorzugsweise 4 bis 8 Mass.% niedrig schmelzende Polyphosphate aus der Gruppe Alkali-, Erdalkali-, Silicium-, 15 Ammoniumpolyphosphat enthalten sind.
  4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyphosphat in nativer oder polymerverkapselter Form zugesetzt ist. 20
  5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern Kohlenstoff-, Alumosilikat-, Alumosilikaborat- oder Zirkondioxidfasern sind. 25
  6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomer-Matrix aus Polyurethan aus mit Di- oder Triisocyanaten gehärteten prepolymeren hydroxyterminierten Polybutadien, Polyesterdiolen oder 30 Polyetherdiolen besteht und unter Zugabe der Füllstoffe mit Triolen als Vernetzungsmittel von weich bis zähelastisch und hart einstellbar ist. 35
  7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Triole 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan oder 1,2,6-Hexantriol und als Härter eine äquivalente Menge Diisocyanat, vorzugsweise Isophorondiisocyanat zugesetzt sind. 40
  8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomer-Matrix aus Dimethylsiloxan aus prepolymeren Dimethylsiloxanen mit olefinischen Endgruppen besteht, die unter Zugabe der Füllstoffe mit Pt- und/oder Fe-III-oxidhaltigen Katalysatoren und Silanhärtern bei Temperaturen von 50 bis 175°C ausgehärtet sind. 45 50
  9. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die gefüllte Elastomer-Matrix aus Dimethylsiloxan durch mehrstündiges Tempern bei 175°C keramisiert und verfestigt ist. 55
  10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Gieß-, Spritz- oder Schleuderverfahren in antihafte-

schichteten Formen zu Formteilen, zu Bahnenmaterial oder zu auf Metall- oder Keramiksubstraten haftenden Beschichtungen verarbeitbar ist.

- 5 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Tauch-, Laminier- oder Beschichtungsverfahren auf Bahnenmaterial oder auf vorgefertigte Gewebeteile zur Herstellung von textilen Formteilen, wie Feuerschutzhandschuhe, oder Überzügen aufgetragen ist.